

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-199969

(43)Date of publication of application : 19.07.1994

(51)Int.Cl.

C08F283/06  
C08F283/12  
C09K 3/00

(21)Application number : 05-211571

(71)Applicant : B F GOODRICH CO:THE

(22)Date of filing : 26.08.1993

(72)Inventor : LONG II CARL J  
AMJAD ZAHID  
MASLER III WILLIAM F  
WINGO WILLIAM H

(30)Priority

Priority number : 92 935616    Priority date : 26.08.1992    Priority country : US

(54) EASILY DISPERSIBLE POLYCARBOXYLIC ACID THICKENER

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the copolymer of olefinically unsatd. carboxylic acid, easy to disperse and handle.

CONSTITUTION: The copolymer is the copolymer of at least one olefinically unsatd. carboxylic acid or acid anhydride having at least one active carbon-to- carbon olefinic double bond of more than 15 wt.% based on the wt. of the copolymer, at least one carboxyl group, at least one steric stabilizer having at least one hydrophilic moiety and at least one hydrophobic moiety, comprising linear block or random comb configuration, or mixtures thereof. The polymer is produced by polymerizing olefinically unsatd. carboxylic acid monomers and a steric stabilizer in the presence of a radical forming catalyst in an org. media.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-199969

(43)公開日 平成 6 年(1994) 7 月19日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 283/06	M Q U	7308-4 J		
283/12	M Q V	7308-4 J		
C 0 9 K 3/00	1 0 3 G	9155-4H		

審査請求 未請求 請求項の数42(全 21 頁)

(21)出願番号	特願平5-211571	(71)出願人	590006066 ザ ビー・エフ・グッドリッチ カンパニ ー アメリカ合衆国, ニューヨーク 10017, ニューヨーク, パーク アベニュー 280
(22)出願日	平成 5 年(1993) 8 月26日	(72)発明者	カール ジョセフ ロング, ザ セCOND アメリカ合衆国, オハイオ 44035, エリ リア, シャーウッド ドライブ 867
(31)優先権主張番号	9 3 5 6 1 6	(72)発明者	ザヒッド アムジャド アメリカ合衆国, オハイオ 44141, プレ ックスビル, パークレイ サークル 6709
(32)優先日	1992年 8 月26日	(74)代理人	弁理士 宇井 正一 (外 4 名)
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 易分散性ポリカルボン酸増粘剤

(57)【要約】

【目的】 分散及び取扱が容易なオレフィン系不飽和カルボン酸の共重合体を提供する。

【構成】 共重合体の重量に基づき 1 5 重量%を超える量の少なくとも 1 個の活性炭素-炭素オレフィン二重結合と少なくとも 1 個のカルボキシル基とを有する少なくとも 1 種のオレフィン系不飽和カルボン酸あるいは酸無水物と、少なくとも 1 個の親水性部分と少なくとも 1 個の疎水性部分とを有し、線状ブロックあるいは、ランダム樹形構造あるいはこれらの混合体からなる、少なくとも 1 種の立体安定剤との共重合体であって、この重合体は遊離基形成触媒の存在下有機媒体中でオレフィン系不飽和カルボン酸単量体と立体安定剤とを重合させて製造される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) 共重合体の重量に基づき15重量%を超える量の少なくとも1個の活性炭素-炭素オレフィン二重結合と少なくとも1個のカルボキシル基を含む少なくとも1種のオレフィン系不飽和カルボン酸あるいは酸無水物と、(2) 少なくとも1個の親水性部分と少なくとも1個の疎水性部分とを有し、かつ長さが50オングストロームを超える疎水性部分を有する線状ブロック共重合体立体安定剤、ランダム共重合体櫛形立体安定剤及びこれらの混合物からなる群より選ばれる、少なくとも1種の立体安定剤との共重合体。

【請求項2】 前記立体安定剤の量が、前記カルボン酸あるいは前記酸無水物の重量に基づき0.001~15重量%である、請求項1記載の共重合体。

【請求項3】 前記立体安定剤の量が、前記カルボン酸あるいは前記酸無水物の重量に基づき0.1~10重量%である、請求項1記載の共重合体。

【請求項4】 前記立体安定剤の量が、前記カルボン酸あるいは前記酸無水物の重量に基づき0.2~6.0重量%である、請求項1記載の共重合体。

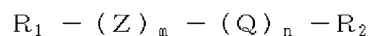
【請求項5】 前記線状ブロック共重合体立体安定剤が下記式

【化1】



(上式において、Aは25℃における水に対する溶解度が1%以上であり、分子量が約200~約50,000であり、かつBと共有結合するように選ばれる親水性部分であり、Bは分子量が約300~約60,000であり、25℃での水に対する溶解度が1%未満であり、かつAと共有結合できる疎水性部分であり、C及びDはそれぞれ末端基を表わし、各末端基はAあるいはBでありかつ同一あるいは異種の基であってもよく、wは0あるいは1、xは1以上の整数、yは0あるいは1、そしてzは0あるいは1である)により表わされる、請求項1記載の共重合体。

【請求項6】 前記ランダム共重合体櫛形立体安定剤が、下記式



(上式において、 $R_1$  及び  $R_2$  それぞれ末端基を表わし、各末端基は同一あるいは異種の基であってもよくかつZ及びQと異なる基であり、Zは25℃における水に対する溶解度が1%未満である疎水性部分であり、Qは25℃での水に対する溶解度が1%を超える親水性部分であり、m及びnは分子量が約100~約50,000の範囲となるように選ばれる1以上の整数である)により表わされる、請求項1記載の共重合体。

【請求項7】 前記ブロック共重合体が、12-ヒドロキシステアリン酸のブロック共重合体である、請求項1記載の共重合体。

【請求項8】 前記12-ヒドロキシステアリン酸の重合体がポリエチレンオキサイドとのブロック共重合体である、請求項7記載の共重合体。

【請求項9】 前記12-ヒドロキシステアリン酸の重合体がABA型のブロック共重合体である、請求項7記載の共重合体。

【請求項10】 前記カルボン酸において、前記オレフィン二重結合がカルボキシル基に対して $\alpha$ - $\beta$ 位にあるかあるいは末端メチレン基の一部である、請求項1記載の共重合体。

【請求項11】 前記カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる酸である、請求項1記載の共重合体。

【請求項12】 前記酸無水物がマレイン酸無水物である、請求項1記載の共重合体。

【請求項13】 前記カルボン酸あるいは酸無水物を、共重合体の重量に基づき40重量%を超える量使用する、請求項1記載の共重合体。

【請求項14】 少なくとも1個の $CH_2=C<$ 基を含む少なくとも1種のオレフィン系不飽和単量体が共重合されている、請求項1記載の共重合体。

【請求項15】 前記少なくとも1種のオレフィン系不飽和単量体がアクリルアミドあるいは置換アクリルアミドである、請求項14記載の共重合体。

【請求項16】 少なくとも1種の $C_1 \sim C_5$  のアルキルビニルエーテルを重合させてなる、請求項12記載の共重合体。

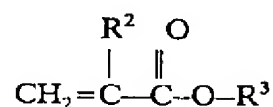
【請求項17】 少なくとも1種の $C_2 \sim C_{30}$  のアルファオレフィン系を重合させてなる、請求項16記載の共重合体。

【請求項18】 カルボン酸あるいは酸無水物の重量に基づき5重量%未満の少なくとも2個の末端 $CH_2<$ 基を有する多官能架橋性ビニリデン単量体が存在する、請求項1記載の共重合体。

【請求項19】 前記架橋性単量体がアリルペンタエリスリトール、アリルサッカロース及びトリメチロールプロパンジアリルエーテルからなる群より選ばれる単量体である、請求項18記載の共重合体。

【請求項20】 少なくとも1種の下記式のアクリル酸エステルを、アクリル酸あるいはその無水物とアクリル酸エステルとの合計重量に基づき30重量%未満の量で更に含んでなる、請求項1記載の共重合体。

【化2】



(上式において、 $R^2$  は水素、メチルあるいはエチルを表わし、かつ $R^3$  は炭素数1~30のアルキル基を表わす)

【請求項21】  $R^2$  が水素あるいはメチルであり、かつ  $R^3$  が炭素数2～20のアルキル基である、請求項20記載の共重合体。

【請求項22】 前記櫛形立体安定剤がジメチコンコポリオールフォスフェートの重合体である、請求項1記載の共重合体。

【請求項23】 少なくとも1個の活性炭素・炭素オレフィン二重結合と少なくとも1個のカルボキシル基とを有する少なくとも1種のオレフィン系不飽和カルボン酸あるいは酸無水物単量体と、少なくとも1個の親水性部分と少なくとも1個の疎水性部分とを有し、かつ長さが50オングストロームを越える疎水性部分を有する線状ブロック共重合体立体安定剤、ランダム共重合体櫛形立体安定剤及びこれらの混合物からなる群より選ばれる、少なくとも1種の立体安定剤とを、実質的に液体有機物からなる有機媒体中で遊離基形成触媒の存在下で共重合させる方法であって、前記カルボン酸あるいは酸無水物の使用量が共重合体の重量に基づき15重量%を越える量である、共重合方法。

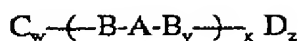
【請求項24】 前記立体安定剤の量が、前記カルボン酸あるいは前記酸無水物の重量に基づき0.001～20重量%である、請求項23記載の方法。

【請求項25】 前記立体安定剤の量が、前記カルボン酸あるいは前記酸無水物の重量に基づき0.01～10重量%である請求項23記載の方法。

【請求項26】 前記立体安定剤の量が、前記カルボン酸あるいは前記酸無水物の重量に基づき0.2～6.0重量%である、請求項23記載の方法。

【請求項27】 前記線状ブロック共重合体立体安定剤が下記式

【化3】



(上式において、Aは25℃における水に対する溶解度が1%以上であり、分子量が約200～約50,000であり、かつBと共有結合するように選ばれる親水性部分であり、Bは分子量が約300～約60,000であり、25℃での水に対する溶解度が1%未満でありかつAと共有結合できる疎水性部分であり、C及びDはそれぞれ末端基を表わし、各末端基はAあるいはBでありかつ同一あるいは異種の基であってもよく、wは0あるいは1、xは1以上の整数、yは0あるいは1、及びzは0あるいは1である)で表わされる、請求項23記載の方法。

【請求項28】 前記ランダム共重合体櫛形立体安定剤が下記式



(上式において、 $R_1$  及び  $R_2$  それぞれ末端基を表わし、各末端基は同一あるいは異種の基であってもよくかつZ及びQと異なる基であり、Zは25℃における水に

対する溶解度が1%未満である疎水性部分であり、Qは25℃での水に対する溶解度が1%を越える親水性部分であり、m及びnは分子量が約100乃至約50,000の範囲となるように選ばれる1以上の整数である)により表わされる、請求項23記載の方法。

【請求項29】 前記ブロック共重合体が1,2-ヒドロキシステアリン酸のブロック共重合体である、請求項23記載の方法。

【請求項30】 前記立体安定剤が1,2-ヒドロキシステアリン酸とポリ(エチレンオキシド)とのブロック共重合体である、請求項23記載の方法。

【請求項31】 前記有機媒体が炭素数6～40の炭化水素類、ハロカーボン類、クロロフロロアルカン類、エステル類、及びケトン類からなる群から選択されるものである、請求項23記載の方法。

【請求項32】 前記有機媒体がミネラルスピリット類、ミネラル油あるいはこれらの混合物である、請求項23記載の方法。

【請求項33】 重合体を有機媒体から分離する、請求項25記載の方法。

【請求項34】 前記カルボン酸がアクリル酸、メタクリル酸及びマレイン酸からなる群より選ばれる酸である、請求項23記載の方法。

【請求項35】 前記酸無水物が無水マレイン酸である、請求項23記載の方法。

【請求項36】 前記カルボン酸あるいは酸無水物を、共重合体の重量に基づき40重量%を越える量使用する、請求項23記載の方法。

【請求項37】 少なくとも1個の  $CH_2=C<$  基を有する少なくとも1種のオレフィン系不飽和単量体が共重合されている、請求項23記載の方法。

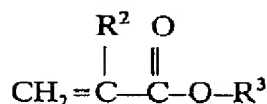
【請求項38】 前記少なくとも1種のオレフィン系不飽和単量体がアクリルアミドあるいは置換アクリルアミドである、請求項37記載の方法。

【請求項39】 カルボン酸あるいは酸無水物の重量に基づき5重量%未満の少なくとも2個の末端  $CH_2<$  基を有する多官能架橋性ビニリデン単量体が存在する、請求項23記載の共重合体。

【請求項40】 前記架橋性単量体がアリルペンタエリスリトール、アリルサッカロース及びトリメチロールプロパンジアリルエーテルからなる群より選ばれる単量体である、請求項23記載の方法。

【請求項41】 少なくとも1種の下記式のアクリル酸エステルを、アクリル酸あるいはその無水物とアクリル酸エステルとの合計重量に基づき30重量%未満の量で含んでいる、請求項23記載の方法。

【化4】



(上式において、 $\text{R}^2$  は水素、メチルあるいはエチルを表わし、かつ $\text{R}^3$  は炭素数1～30のアルキル基を表わす)

【請求項42】 請求項23記載の方法により得られる生成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はオレフィン系不飽和カルボン酸類あるいはその無水物類と線状ブロック構造あるいはランダム櫛形構造を有する重合体界面活性剤の共重合体(インターポリマー)に関し、前記構造により共重合体に対して立体安定成分が付与されかつ分散と取扱がより容易な重合体を製造することができる。

【0002】

【従来の技術】少なくとも1個の末端 $\text{CH}_2 = \text{C} <$ 基を有する各種ビニルあるいはビニリデン単量体のカルボキシル基含有重合体は公知である。斯かる重合体とは、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸等の重合性不飽和カルボン酸類の単独重合体、あるいは前記酸あるいは酸無水物単量体と(メタ)アクリル酸エステル類、(メタ)アクリルアミド類、オレフィン類、マレイン酸無水物類、ビニルエステル類、及びスチレン化合物類との共重合体、あるいは更にビニルあるいはビニリデン単量体との共重合体である。これら酸類の共重合体はしばしば少量の架橋剤で架橋されている。上記重合体物質は、通常攪拌機を備えた密閉容器あるいは加圧容器を用いて有機媒体中遊離基触媒を利用して重合して製造している。重合反応中、形成されるにつれて重合体は溶液から沈澱析出し、凝集して凝集体を形成する。析出した重合体は次いで回収乾燥して残留溶媒を除去する。粉体状で得られる重合体は通常水に分散し、中和し、液体に添加してその増粘性を利用するようにして使用する。このような各種重合体は米国特許第2,798,053号、同第3,915,921号、同第3,940,351号、同第4,062,817号、同第4,066,583号及び同第4,267,103号に開示されている。

【0003】カルボキシル基含有重合体の製造には界面活性剤が使用されているが、これは製造過程で重合体が凝集すると単量体が遊離基に接触するのを遅延させかつ重合による生成物の除去が阻害されて、重合反応を阻害するためである。

【0004】更に、析出した重合体は溶媒中でスラリーを形成して極度に粘稠となり、効果的な混合ができずしかも反応器の表面に付着する。これらの問題に対処しかつ通常低濃度である全固形分を約8～17重量パーセン

トまで上げて生産性を増すために、各種界面活性剤が使用されている。

【0005】例えばパーク等(Park et al)の米国特許第4,375,533号明細書には上記諸問題の内いくつかのものを解決するプロセスが開示されている。このプロセスに於ける、有機媒体中でのアクリル酸及び任意の共単量体との重合の特徴は、親水性と親油性との比率(HLB)値が1と約10の範囲にある非イオン活性剤を使用することである。

【0006】セーム(Sehm)の米国特許第4,419,502号明細書には、ポリエチレンアルキルエーテル類及びポリオキシエチレンソルビトールエステル類から選択されかつHLB値が12を越える非イオン活性剤の存在下でアクリル酸及び任意の共単量体類との重合が開示されている。

【0007】ロックヘッド等(Lockhead et al)の米国特許第4,420,596号明細書には、HLB値が10未満の非イオン活性剤を用いてミネラルスピリットピリット中でカルボン酸類を重合する方法が開示されている。スー(Hsu)の米国特許第4,526,937号明細書には、不要のフロキュレーション及びアグロメレーション等の凝集を最小限に押さえるために、プロピレンオキシドとエチレンオキシドの非イオン性ブロック共重合体と遊離基触媒を用いて有機溶媒中でのアクリル酸の重合が教示されている。

【0008】ウィベール等(Uebele et al)の米国特許第4,692,502号明細書では、遊離基触媒と、反応器への重合体の付着を減少させるため及び析出する重合体の粒子をより望ましい物とするためにアニオン、カチオン及び両性の化合物から選択される少なくとも1種の油溶性イオン活性剤とを用いて有機媒体中でアクリル酸を重合する方法が教示されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記方法では必ずしも、前述問題をすべて解決できるわけではなく、十分満足できるカルボキシル基含有重合体物質を得ることができず、しかも、水への分散性及び取扱性も十分では無かった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、有機媒体中遊離基形成触媒の存在下で、少なくとも1個の活性炭素-炭素オレフィン二重結合と少なくとも1個のカルボキシル基とを有するオレフィン系不飽和カルボン酸あるいは酸無水物単量体と、少なくとも1個の親水性部分と少なくとも1個の疎水性部分とを有し、かつ線状ブロック構造あるいはランダム櫛形構造及びこれらの混合体からなる少なくとも1種の立体安定化重合体界面活性剤とを場合により他の界面活性剤とともに重合させると、粘稠剤及び乳化剤として有用でありかつ取扱及び分散がより容易である共重合体(インターポリマー)が得られるとい

う発見より得られた。カルボン酸あるいは酸無水物は共重合体の15重量%を越える量使用する。

【0011】本発明者は特定の理論あるいは機構に拘泥するつもりは無いが、立体安定化界面活性剤は、結合機構によりあるいは相互に交錯する網状構造に於けるごとく重合体中で交錯する事により、あるいは重合体分子と界面活性剤とを会合させるように作用する何らかの他の力により、重合体分子の一部を構成しているように思われる。

【0012】本願明細書では、上記の状態をカルボン酸重合体と立体安定化界面活性剤の共重合体（インターポリマー）と称する。立体安定化界面活性剤は、カルボン酸と会合する親水性部分と、重合体から伸長して立体安定性を図る疎水性部分とを有する界面活性剤分子である。何れにしても、得られる重合体は架橋剤が低濃度であっても粘稠効率は増大すると同時に、予期せざる良好な取扱特性及び分散性を有する。

【0013】本発明によれば、易分散性でありかつ取扱が容易な共重合体であって、分散粘度がより低くかつ粘稠効率が増大すると言った好ましい最終適用性を有する改質共重合体を得られる。この共重合体生成物は立体安定化界面活性剤（即ち、立体安定剤）を用いて得ることができ、この界面活性剤は共重合体である最終生成物中で樹脂と会合している。

【0014】立体安定剤は線状ブロック共重合体立体安定剤、ランダム共重合体樹形立体安定剤あるいはこれらの混合物であり、これらのものは単独であるいは他の界面活性剤と組み合わせて使用する。立体安定化界面活性剤の使用量は、重合するビニル性単量体、言い換えればオレフィン系不飽和カルボン酸あるいはその無水物、の重量に基づき約0.001%～20%の範囲であり、好ましくは0.01～10%、より好ましくは0.2～6.0%である。カルボン酸あるいはその無水物の含有量は共重合体の少なくとも15重量%、好ましくは少なくとも40重量%である。

【0015】カルボキシル基含有単量体類の重合あるいは場合により任意に他のビニリデン共単量体との重合は、遊離基触媒の存在下、密閉容器中不活性雰囲気中で自己発生圧力で或は人為的加圧下に行なうか、あるいは開放容器中で不活性雰囲気中で、任意に大気圧中での還流条件下に行なう。重合温度は約0℃～125℃の範囲で変更可能であり、より低温あるいはより高温であってもよい。通常、遊離基触媒を用いて25℃～90℃の温度で重合すれば、単量体の重合体への転換率は効果的に75パーセント～100パーセントとなる。

【0016】本発明では、重合反応は、バッチ方式、セミバッチ方式或は連続方式で行なうことができる。スラリー状態を保持しかつ効果的な熱伝達が得られれば、どのような攪拌でもよく、例えば螺旋状攪拌、勾配付きタービン攪拌等が挙げられる。有効な反応温度は約一気圧或

はそれ以上の圧力下で20℃～90℃の範囲である。通常の重合時間は約3～12時間である。

【0017】代表的な遊離基形成触媒は、アゾビス（イソブチロニトリル）等のアゾ触媒と同時に過硫酸ナトリウム、カリウム及びアンモニウム、過酸化カプリリル、過酸化ベンゾイル、過酸化水素、過酸化ペラルゴニル、クメンヒドロペロキシド類、ペルオキシニ炭酸ジイソプロピル、ジフタル酸第三ブチル、過安息香酸第三ブチル、過酢酸ナトリウム、ペルオキシニ炭酸ジ（2-エチルヘキシル）等のペルオキシ化合物類が挙げられる。使用可能な他の触媒としては所謂“レドックス”触媒及び重金属活性触媒系が挙げられる。ある種の反応系は熱だけで重合するが、触媒を用いれば、一般的にそれだけコントロールが容易となる。単量体はバッチ装入してもよく、或は重合中連続的に添加することもでき、或は通常使用されるその他の重合方式で添加することもできる。

【0018】本願に記載した重合反応は、単量体成分の1種以上の成分を溶解するが、得られる重合体を実質上溶解しない不活性希釈剤中で通常行なう。別の言い方をすれば、重合に使用する媒体は、各単量体を好ましくは溶解するが重合体は実質上溶解しない有機流体或は複数の有機流体の混合物であり、その結果、重合体生成物は好ましくは細かく脆い或はふわふわした析出物として得られる。

【0019】代表的単量体用溶媒は、ヘキサン及びヘプタン等の炭素数5～10、好ましくは炭素数6～8のアルカン類から選ばれる液状炭化水素類、シクロヘキサン等の炭素数4～8、好ましくは炭素数5～7の環状アルカン類、ベンゼン及びトルエン及びキシレン等の炭素数1～2の低級アルキル置換基、好ましくはメチル置換基を有するアルキル置換基を有するベンゼン類、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸プロピル、酢酸メチル及び酢酸ブチル等の炭素数1～6、好ましくは炭素数1～4のアルキル基と炭素数2～6、好ましくは炭素数2～4のカルボキシル部分を有するカルボン酸アルキル類、塩化メチレン、二塩化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン等の炭素数1～3であって少なくとも2個のハロ基を有するハロアルカン類及びクロロフルオロアルカン類、ケトン類、及び約130℃を越える引火点を有するミネラルスピリット類或はミネラル油を挙げることができる。

【0020】ベンゼン等の有機液体溶媒の使用量は、通常は重合される成分に対して過剰量とし、その割合は少なくとも1重量%の重合成分と99重量%の溶媒の割合から66重量%の重合成分と35重量%の溶媒の割合の範囲である。より一般的には、重合成分濃度を、反応容器に装入する全成分量に基づき、約10～60重量%とする。本発明では、ビニル系単量体に基づき10～50%の濃度が好ましい。

【0021】カルボキシル基含有重合体は少なくとも1個の活性 $\text{C}=\text{C}<$ 基とカルボキシル基とを有する単量体類から製造される。斯かる重合体はアクリル酸、メタアクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、マレイン酸無水物等の重合性不飽和カルボン酸の単量体の単独重合体、及び重合性カルボン酸単量体とアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、オレフィン類、ビニルエステル類、ビニルエーテル類、或はスチレン及びその誘導体との共重合体である。カルボキシル基含有重合体の分子量は約500～数百万、通常は約10,000～900,000或はそれ以上である。

【0022】代表的な物質としては米国特許第2,798,053号明細書に記載されているものが挙げられる。共重合体は、例えば、アクリル酸とゲル状重合体である少量のポリアルキレンポリエーテル架橋剤との共重合体であって、特に塩類の状態では、多量の水或は溶媒を吸収して体積が著しく増大する。

【0023】他の有用なカルボキシル基含有重合体は米国特許第3,940,351号明細書に記載されているものであって、不飽和カルボン酸と炭素数10～30のアルキル基を有する少なくとも1つのアクリル酸或はメタクリル酸アルキルとの重合体である。米国特許第5,034,486号、5,034,487号及び5,034,488号の各明細書には、マレイン酸無水物とビニルエーテル類との共重合体が記載されている。

【0024】その他の共重合体としては、米国特許第4,067,817号明細書に記載されているものがあり、前記米国特許第3,940,351号明細書に記載の重合体の更に別のアクリル酸或はメタクリル酸アルキルを含み、アルキル基の炭素数は1～8である。アクリル酸及びメタクリル酸の重合体及び共重合体等のカルボン酸の重合体及び共重合体は、米国特許第2,340,110号、同第2,340,111号及び同第2,533,635号の各明細書に開示されているように、ジビニルベンゼン、不飽和ジエステル類等の多官能性物質で架橋することができる。上記米国特許のすべての開示は参照をもって、本明細書に編入するものとする。

【0025】本発明で使用するカルボン酸単量体は少なくとも1個の活性炭素-炭素オレフィン二重結合と少なくとも1個のカルボキシル基を有するオレフィン系不飽和カルボン酸である。即ち、カルボン酸単量体は、単量体分子中の二重結合がカルボキシル基、 $-\text{C}=\text{C}-\text{COOH}$ に対して $\alpha-\beta$ 位に在るか、或は末端メチレン基、 $\text{CH}_2=\text{C}<$ の一部を構成する故に重合に容易に関与するオレフィン二重結合を有する酸に容易に転換する酸或は機能である。

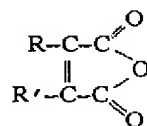
【0026】この種のオレフィン性不飽和酸は、アクリル酸自身を代表とするアクリル酸類、 $\alpha$ -シアノアクリル酸、 $\beta$ -メチルアクリル酸(クロトン酸)、 $\alpha$ -フェニルアクリル酸、 $\beta$ -アクリルオキシプロピオン酸、桂

皮酸、p-クロロ桂皮酸、1-カルボキシ-4-フェニルブタジエン-1,3、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、アコニット酸、マレイン酸、フマル酸及びトリカルボキシエチレン等の物質を挙げることができる。

【0027】本願明細書で使用する用語“カルボン酸”とはポリカルボン酸類及びマレイン酸無水物等のこれらの酸無水物を含み、ここで無水物基は同一のカルボン酸分子にある2個のカルボキシル基から水の一分子が除去されて形成される基である。本発明で有用なマレイン酸無水物及びその他の酸無水物類は下記に示す一般構造式を有する。

【0028】

【化5】

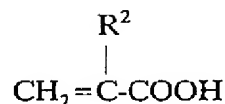


【0029】上式において、R及びR'はそれぞれ水素、ハロゲン及びシアノーゲン基( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )、並びにメチル、エチル、プロピル、オクチル、デシル、フェニル、トリル、キシリル、ベンジル、シクロヘキシル等のアルキル、アリール、アルアルキル、シクロアルキル基を表わす。

【0030】好ましいカルボン酸単量体は下記で表わされる一般構造式を有するモノオレフィンアクリル酸類である。

【0031】

【化6】



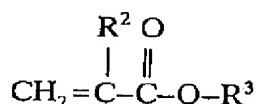
【0032】上式に於て、 $\text{R}^2$ は水素、ハロゲン、シアノーゲン基( $-\text{C}\equiv\text{N}$ )、一価のアルキル基、一価のアリール基、一価のアルアルキル基、アルカリール基、及び一価の脂環基を表わす。これらの内、アクリル酸及びメタクリル酸が最も好ましい。その他の有用なカルボン酸単量体はマレイン酸及びその無水物である。

【0033】重合体としては、カルボン酸類或はその無水物の単独重合体及び上記カルボン酸類と少なくとも1個の末端 $\text{CH}_2$ 基を有する1種以上のその他のビニリデン単量体類との共重合体である。その他のビニリデン単量体類の使用量は、カルボン酸或はその無水物と使用ビニリデン単量体の合計重量に基づき30重量%未満である。このようなビニリデン単量体としては、下記で表わされるアクリル酸誘導体等のアクリル酸エステル単量体であり、共重合体中、例えば、約1～40重量%以上の量で使用する。

【0034】



## 【化7】



【0035】上式に於て、 $\text{R}^3$  は炭素数1～30、好ましくは炭素数1～20、のアルキル基を表わしかつ $\text{R}^2$  は水素、メチル或はエチルである。代表的アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、メタクリル酸メチル、エタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ノニル、アクリル酸ヘキシル、メタクリル酸n-ヘキシル等を挙げることができる。高級アクリル酸アルキル類は、アクリル酸デシル、メタクリル酸イソデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ベヘニル、アクリル酸メリシルである。2種或は3種以上の長鎖のアクリル酸エステル類の混合物はカルボン酸単量体の1種と十分に重合させることが可能である。その他の共単量体としては、 $\alpha$ -オレフィンを含むオレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0036】重合体は又、デカジエン或はトリビニルシクロヘキサン等のポリエン、メチレンビスアクリルアミド等のアクリルアミド類、トリアクリル酸トリメチロールプロパン等の多官能性アクリレート類、或は少なくとも2個の末端 $\text{CH}_2$  <基を有する多官能性ビニリデン単量体であって、例えば、ブタジエン、イソプレン、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、アクリル酸アリル類等で架橋することができる。共重合体を製造するのに特に有用な架橋性単量体は、一分子当り2個以上のアルケニルエーテル基を有するポリアルケニルポリエーテル類である。最も有用な単量体は、オレフィン二重結合が末端メチレン基に結合している、 $\text{CH}_2 = \text{C} <$ なる構造のアルケニル基を有するものである。これらの単量体は少なくとも2個の炭素原子と少なくとも2個のヒドロキシル基とを有する多価アルコールのエステル化により製造される。この種の化合物を製造するには、塩化アリル或は臭化アリル等のハロゲン化アルケニルを1種以上の多価アルコールの強アルカリ水溶液と反応させればよい。生成物は、エーテル基の数が異なるポリエーテル類の錯体混合物である。

【0037】分析の結果、平均的な数のエーテル基が各分子に存在することが分かる。ポリエーテル分子が有する重合性基の数が多ければ多いほどポリエーテル架橋剤の効率が増大する。好ましくは、一分子当り平均で2個以上のアルケニルエーテル基を有するポリエーテル類を

使用する。他の架橋剤単量体としては、例えば、ジアリルエステル類、ジメタリルエーテル類、アリルあるいはメタリルアクリレート類及びアクリルアミド類、テトラアリル錫、テトラビニルシラン、ポリアルケニルメタン類、ジアクリル酸エステル類及びジメタクリルエステル類、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物類、ポリアリルホスフェート、ジアリロキシ化合物類、亜リン酸エステル類等を挙げることができる。代表的な架橋剤は、アリルペンタエリスリトール、アリル蔗糖、トリアクリル酸トリメチロールプロパン、ジアクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、トリアクリル酸ペンタエリスリトール、ジメタクリル酸テトラメチレン、ジアクリル酸エチレン、ジメタクリル酸エチレン、ジメタクリル酸トリエチレングリコール等が挙げられる。

【0038】アリルペンタエリスリトール、トリメチロールプロパンジアリルエーテル及びアリルサッカロースを用いれば、優れた重合体が得られる。架橋剤を用いる場合、重合混合物は通常、カルボン酸単量体と、他の単量体存在する場合、他の単量体との合計に基づき約5重量%以上まで、好ましくは約0.01～3.0重量%の範囲の架橋性単量体を含む。

【0039】アクリルニトリル類を含む他のビニリデン単量体も使用可能である。有用な $\alpha$ ,  $\beta$ -オレフィン性不飽和ニトリル類として好ましいものは、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の炭素数3～10のモノオレフィン性不飽和ニトリル類である。最も好ましいものはアクリロニトリル及びメタクリロニトリルである。ある種の重合体に対して用いるこの単量体の使用量は共重合する全単量体に基づき約1～30重量%の範囲である。

【0040】モノオレフィン性不飽和アミド類を含む炭素数3～35のアクリルアミド類も使用可能である。代表的なアミド類は、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、窒素に結合するアルキル基の炭素数が8～32である高級アルキルアミド類、炭素数4～10のカルボン酸を含む $\alpha$ ,  $\beta$ -オレフィン系不飽和カルボン酸のN-アルキロールアミド類、例えばN-メチロールアクリルアミド等、のアクリル酸アミド類、N-プロパノールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N-メチロールマレイミド、N-メチロールマレインアミド酸エステル類、N-メチロール-p-ビニルベンズアミド等である。

【0041】更に有用な物質は、炭素数2～18、より好ましくは炭素数2～8の $\alpha$ -オレフィン類、炭素数4～10のジエン類、酢酸ビニル等のビニルエステル類及びアリルエステル類、スチレン、メチルスチレン及びクロロスチレン等のビニル芳香族炭化水素類、ビニルメチルエーテル、メチルビニルケトン等のビニル及びアリルエーテル類及びケトン類、クロロアクリル酸エステル



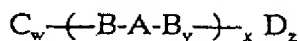
類、アクリル酸アルファシアノメチル及びアクリル酸 $\alpha$ 、 $\beta$ 及び $\gamma$ -シアノプロピル等のアクリル酸シアノエステル類、アクリル酸メトキシエチル等のアルコキシアクリレート類、アクリル酸クロロエチル等のハロアクリレート類、塩化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル類、ジビニルエーテル、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸エチレングリコール、メチレンビス-アクリルアミド、アリルペンタエリスリトール等のジビニル類、ジアクリレート類及び他の多官能性単量体類、及びビス( $\beta$ -クロロエチル)ビニルホスホネート等のビス( $\beta$ -ハロアルキル)アルケニルホスホネート類等、当業者にとって公知のものである。カルボキシル基含有単量体が少量成分でかつその他のビニリデン単量体が主成分である共重合体は本発明の方法により容易に合成できる。

【0042】立体安定剤は近づく粒子を排斥する立体障壁(バリアー)として作用する。立体安定剤の要件は、分散剤の一方のセグメント(即ち、疎水性部分)が溶媒に易溶性であること(非水性分散重合法における連続相)及びもう一つのセグメント(即ち、親水性部分)が少なくとも成長する重合体粒子に強力に付着する、ことである。本発明の立体安定剤は親水性基及び疎水性基を有する。立体安定剤は、可溶性ブロックとアンカーブロックとを有し、分子量(即ち、鎖長)は通常1000以上であるが、コサインズの法則(Law of Cosines)により計算するとき、50オングストロームを越える疎水性部分を有するブロック共重合体である。これらの寸法は結合長と角度の文献値を用いて作製した拡大形状に基づき決めたものである。従って、本発明の立体安定剤はブロック共重合体であるかもしれないが疎水性部分の長さが50Å未満の従来の立体界面活性剤とは異なるものである。本発明の立体安定剤は線状ブロック構造あるいは櫛形構造を有し、十分な立体バリアーを提供するのに十分な長さの疎水性部分を有するものである。

【0043】立体安定剤が線状ブロック共重合体からなる立体安定剤の場合、下記式で表わされる。

【0044】

【化8】



【0045】上式において、Aは25℃における水に対する溶解度が1%以上であり、分子量が約200~約50,000であり、かつBブロックと共有結合するように選ばれる親水性部分であり、Bは分子量が約300~約60,000であり、25℃での水に対する溶解度が1%未満であり、かつAブロックと共有結合できる疎水性部分であり、C及びDはそれぞれ末端基を表わし、各末端基はAあるいはBでありかつ同一あるいは異種の基であってもよく、更にC及びDは重合体の長さをコント

ロールするため、他の官能性を付与するためあるいは合成プロセスの結果として存在する故に合成プロセスにより決まる、wは0あるいは1、xは1以上の整数、yは0あるいは1、及びzは0あるいは1である。

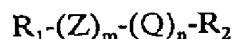
【0046】親水性基の例としては、ポリエチレンオキサイド、ポリ(1,3-ジオキサラン)、ポリエチレンオキサイドあるいはポリ(1,3-ジオキサラン)の共重合体、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)ポリグリシジルトリメチルアムモニウムクロライド、ポリメチレンオキサイドが挙げられ、この内ポリエチレンオキサイドが好ましい。疎水性基の例としては、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシカプロン酸、10-ヒドロキシドデカン酸、2-ヒドロキシデカン酸、16-ヒドロキシヘキサデカン酸、2-ヒドロキシイソ酪酸、2-(4-ヒドロキシフェノキシ)プロピオン酸、4-ヒドロキシフェニルビルビン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、2-ヒドロキシバレリアン酸、等から誘導されるポリエステル類、カプロラクトン、ブチロラクトン等のポリラクトン類、カプロラクトムから誘導されるポリラクトム類、ポリウレタン類、ポリイソブチレンが挙げられ、この場合疎水性部分が50Åを越える、好ましくは75Åを越える、立体障壁を提供する必要がある。この内、ポリ(12-ヒドロキシステアリン酸)等のポリヒドロキシ脂肪酸が好ましい。立体障壁とは完全に伸長した状態での疎水性部分の長さを示す。斯かる立体安定剤はハイパーマー(Hypermer)なる商標名でインビアルケミカルインダストリーズ社(Imperial Chemical Industries, Inc.)より市販されている。

【0047】立体安定剤分子は親水性単位及び疎水性単位の両者を含んでいる。疎水性重合体単位あるいは疎水性ブロックは多くの周知の方法で合成できる。これらの方法としては、ヒドロキシ酸類の縮合反応、ポリオール類(好ましくはジオール類)とポリカルボン酸類(好ましくは、二酸類)との縮合が挙げられる。その他の有用な方法は、ラクトン類及びラクタム類の重合、及びポリオール類とポリイソシアネート類との諸反応がある。疎水性ブロックあるいは重合体単位は当業者にとって公知の反応により親水性単位と反応させることができる。これらの反応としては、例えば、縮合反応及びカップリング反応がある。立体安定剤の合成後、改質剤と更に反応させてその使用効果を向上させることもできる。アランエスペーカー(Alan S. Baker)の米国特許第4,203,877号明細書には、斯かる立体安定剤の製造が教示されており、この明細書の開示全体を参照をもって本明細書に編入するものとする。

【0048】立体安定剤がランダム共重合体からなる櫛形立体安定剤の場合、前記安定剤は下記式で表わされる。

【0049】

【化9】



【0050】上式において、 $R_1$  及び  $R_2$  はそれぞれ末端基を表わし、各末端基は同一あるいは異種の基であってもよくかつ  $Z$  及び  $Q$  と異なる基であり、 $Z$  は25℃における水に対する溶解度が1%未満である疎水性部分であり、 $Q$  は25℃での水に対する溶解度が1%を超える親水性部分であり、 $m$  及び  $n$  は分子量が約100～約250, 000の範囲となるように選ばれる1以上の整数である。

【0051】疎水性単量体単位あるいは部分の例は、ジメチルシロキサン、ジフェニルシロキサン、メチルフェニルシロキサン、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキル等であり、この内ジメチルシロキサンが好ましい。

【0052】親水性単量体単位あるいは部分の例は、メチル-3-ポリエトキシプロピルシロキサン- $\Omega$ -フォスフェートあるいはサルフェート、これらから誘導されるアルカリ金属あるいはアンモニウム塩類、1～40モ

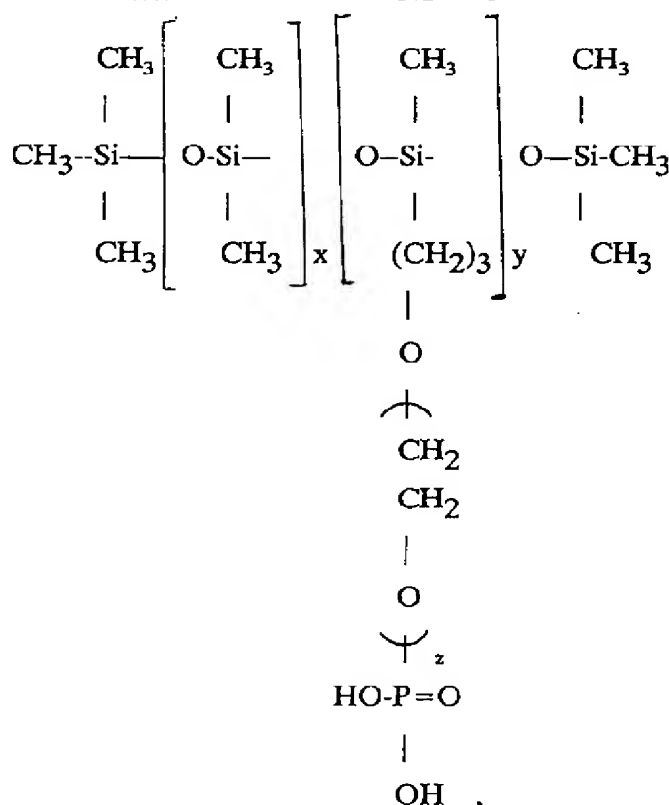
ルのエチレンオキサイドを含むポリエトキシ(メタ)アクリレートから誘導される単位、アクリル酸、アクリルアミド、メタクリル酸、マレイン酸無水物、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートあるいは塩化エチルまたは硫化ジメチルとの塩類、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド及びその塩化エチルまたは硫化ジメチルとの塩類等であり、この内メチル-3-ポリエトキシプロピルシロキサン- $\Omega$ -フォスフェートが好ましい。

【0053】末端基剤の例としては、モノハロシラン類、メルカプタン類、ハロアルカン類、アルキル芳香族炭化水素類、アルコール類等であり、トリアルキルシリル、アルキル、アリールアルキル、アルコレート等の末端基を生成する。この内、トリメチルシリル末端基が好ましい。

【0054】ランダム共重合体櫛形立体安定剤の例は、下記式のジメチコンコポリオールホスフェート(dimethicone copolyol phosphate)である。

【0055】

【化10】



【0056】上式において、 $x$  及び  $y$  はそれぞれ2以上の整数であり、かつ  $z$  は1～100の整数である。

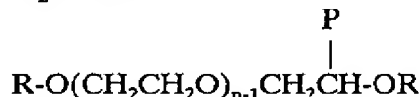
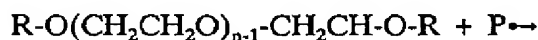
【0057】斯かる共重合体櫛形立体安定剤はニュージャージーソーマビル所在のフェニクスケミカル社よりペコシル(Pecosil)の商標名で市販されている。

【0058】前述の通り、本発明による適当な構造を有

する立体安定剤は、結合機構を含むいくつかの機構による共重合体(インターポリマー)として、(メタ)アクリル酸類は酸無水物を含む重合体の一部を構成する能力を有する。これらの機構とはグラフト重合、水素結合、オレフィン不飽和重合、あるいは縮合反応を含むと考えられる。特定の結合機構理論に拘束されることを本発明

者は望むものではないが、理論的説明は本発明を理解するのに有効であると思われる。

【0059】グラフト形機構では、分離可能な水素は安定剤から除去される。このように形成されたラジカルは、共有結合を形成する成長重合体ラジカルと反応する。ポリ(エチレンオキシド)(PEO)セグメント



【0061】上式において、R=立体安定剤の疎水性部分

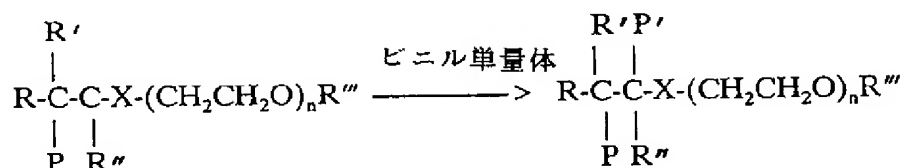
R'=遊離基種

P=重合体鎖

\*は遊離基を示す。

n=整数

【0062】水素結合機構では、ポリカルボン酸と強力に水素結合することが知られているポリエチレンオキシドセグメントはポリカルボン酸と反応して、水素結合



【0065】上式において、P=ポリマー鎖  
\*は遊離基を示す。

X=二価の結合

P'=付加ビニル単量体由来する重合体鎖

R, R' 及び R''=Hあるいは任意の置換基

R'''=疎水性置換基

n=整数

を有する安定剤の場合、他の場所の可能性もあるが分離はエーテルの酸素に対してα位で起こると想定するのが理にかなっている。これを下記に示す。

【0060】

【化11】

による錯体を形成する。一般的に、ポリエチレンオキシドセグメントが長ければ長いほど、錯体の結合力は強くなる。

【0063】可能性のある別の結合機構は安定剤中のオレフィン不飽和結合と成長重合体鎖との重合である。ある種の安定剤はある程度の不飽和度を有し、この不飽和結合は下記式に従い反応する

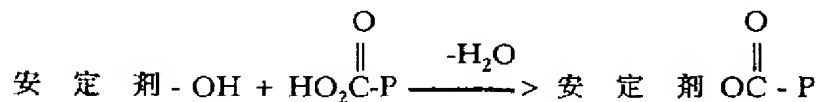
【0064】

【化12】

【0066】結合機構が縮合反応機構を経由するのであれば、例えば、一以上のヒドロキシル基が重合体のカルボキシル基と反応して下記式に示す共有エステル結合が形成される。

【0067】

【化13】



【0068】上式において、P=重合体鎖。

【0069】

【実施例】以下本発明を実施例により説明する。

#### 代表的実施例

機械的攪拌機、温度計及びバブラーに接続する窒素導入口を頂上部に有する還流冷却器を備えて重合中窒素により少し加圧状態となるように構成した、水ジャケット付

き2リットルのパイレックス樹脂の重合釜で重合反応を行なった。水ジャケットを恒温サーキュレータに接続した。アクリル酸-共アクリル酸エステルの共重合体(以後、共-共重合体と称する)を合成するに際して、酢酸エチル(688.5グラム)、シクロヘキサン(586.5グラム)、アクリル酸(218.25グラム)、メタクリル酸ステアリル(6.75グラム)、アリルペ

ンタエリスリトール（1.35グラム）及び立体安定化界面活性剤を本発明によりアクリル酸と各アクリル酸エステル共単量体の合計重量に基づく量を変えて（即ち、phmで（単量体100に対する活性剤の部数））樹脂重合釜に導入した。

【0070】アクリル酸の共重合体（以後、AA共重合体と称する）の製造に際しては、メタクリル酸ステアリルは使用せず、アクリル酸の量は225グラム、アリルペンタエリスリトールの量は2.25グラムであり、立体安定剤の量はアクリル酸単量体の固形分の量に基づくものであった。

【0071】何れの場合でも、反応器を50℃に熱しながら、混合物中に窒素をスパージ分散した。窒素でのページを行いながら、50℃でスパージ管を取り除き、攪拌を開始し、ジー（2-エチルヘキシル）-ペルオキシジカーボネートの配合量（0.275～0.98グラムの量）を添加した。溶液は析出重合体で曇るので重合が起こったことはほんの数分で明らかになった。15分以内に重合が開始しない場合には、混合物中に再度窒素をスパージ分散した。数時間後、混合物は粘質なスラリーとなった。重合は計8時間継続した。次いで、重合体スラリーは単口フラスコに移しロータリエバポレーターで95℃～105℃の温度及び74.2mmHg（27inHgvac.）の圧力の条件下に溶媒を除去した。その結果得られた乾燥重合体生成物は微細で白色のAA共重合体あるいは共-共重合体の粉体であった。水に分散すると、重合物は水和し始め、かつ中和すると、水溶液は増粘した。

#### 【0072】重合体の特性決定

樹脂の分散及び増粘に対する有用性を見るために、種々のテストを行ない経時分散による樹脂の分散性、目視分散性あるいは初期分散粘度、中和粘度を数種の濃度準位、即ち0.2%の樹脂含有粘度、0.5%の樹脂含有粘度及び1.0%の樹脂含有粘度、で測定して樹脂の増粘能を求め、更に0.2, 0.5, 1.0及び3.0%の濃度での塩（NaCl）の存在下での粘度、これは以後塩感度と称する、を求めた。

【0073】下記諸方法の内、1つ以上の方法を用いて特性決定データを得た。

#### 分散性

S形攪を備えたサーボダイナミクスミキサー（コールパマー社）を用いて400rpmの回転速度で、脱イオン水（DM）への1%分散液（4g樹脂/396g水）を使用して分散時間を測定した。樹脂は、攪拌しながら20メッシュのスクリーンを介して導入した。水和速度は、湿潤かつ膨潤したマイクロゲルの透明性を目視により評価した。マイクロゲル粒子が透明であればあるほど、水和速度は早いと言える。マイクロゲルの凝集あるいは“フィッシュアイ”が発生した時、粉体は“易分散性”で無いと判断した。一般的に、生成物が微粉であれば、易分散性では無かった。

#### 【0074】透明性

樹脂濃度5%での、分散、水和及び中和された重合体の透過光パーセントを透明性測定値とした。透明性はブリンクマンPC801（Brinkman PC801）比色計で420nmで測定した。透過パーセントは高ければ高いほど、透明性はよい。60%を越える透過パーセントを合格とした。

#### 【0075】増粘粘度

脱イオン（DM）水への樹脂、即ち共重合体、の1%分散液（8グラム樹脂/792グラム水）を3本羽根車付きライトニン（Lightnin'）ミキサーを用いて1000rpmの速度で調整した。樹脂は攪拌しながら20メッシュスクリーンを介して導入し、分散液は総計1時間混合した。この分散液の粘度は分散液粘度あるいは未中和粘度とする。2.5%の樹脂を用いて各種分散液を調整し、この場合樹脂量は比例するように調整する。易分散性、易取扱性重合体の分散時間は短く分単位で分散し、しかも分散液粘度（即ち、未中和粘度）は比較的低い。例えば、樹脂濃度1%では未中和分散液粘度は1,000センチポイズ（cps.）未満が望ましく、樹脂濃度2.5%での未中和分散液粘度は6,000センチポイズ未満が望ましい。

【0076】ついで、1%分散原液を用いて、分析用の下記一般的濃度を調整し、その内のいくつかあるいは全部のものが測定に使用できる。

0.2%粘度（80グラムの分散原液を脱イオン水で全体が400グラムとなるように希釈する）

0.5%粘度（200グラムの分散原液を脱イオン水で全体が400グラムとなるように希釈する）

1.0%粘度（400グラムの分散原液をそのまま使用）

【0077】これらの分散液はS形攪を用いて300rpmの速度で3乃至5分間攪拌しながら、18% NaOHでpH7.3乃至7.8に中和し、その後各粘度を室温で少なくとも30分間放置した。

【0078】これらの試料溶液のpH値及びブルックフィールド粘度を測定した。ブルックフィールド粘度はブルックフィールドRTV-DV粘度計で20rpmの速度で計測した。中和分散液の粘度は中和粘度とする。樹脂濃度0.5%の時、中和粘度は20,000センチポイズを越えるのが望ましい。

#### 【0079】塩感度

1.0%粘度に関する塩感度は塩濃度1%で下記のように評価した。ブルックフィールド粘度に用いた試料を用いて、NaClを固形状態で、S形攪を使用し300rpmの速度で3乃至5分間攪拌しながら、添加した。2.0グラムづつ塩を添加し、添加の合間にブルックフィールド粘度を読みとった。結果は塩感度粘度として記載する。この粘度は高いことが望ましく、それは塩の添加により粘度が著しく阻害されないことを立証しているため

である。

#### 【0080】実施例1～11

種々の重合体を前記共重合体製造プロセスに関する実施例の方法に従い製造し、これらの重合体の特性を測定するテストを行なった。結果は、表1に示す。使用した立体安定化界面活性剤はICIアメリカン社からハイパーマー（Hypermer）の商標名でかつフェニックスケミカル社からペコシル（Pecosil）の商標名で、表1その他に示す諸界面活性剤とともに下記の通り市販されている。

【0081】1) ハイパーマーB239（Hypermer B239）界面活性剤はポリヒドロキシ脂肪酸（PFA）及びポリ（エチレンオキシド）（EO）とのブロック共重合体で、分子量（Mw）は約3,500である。

【0082】2) ハイパーマーB246（Hypermer B246）界面活性剤はPFA及びEOとのブロック共重合体で、分子量は約7,500である。

【0083】3) ハイパーマーB261（Hypermer B261）界面活性剤はPFA及びEOとのブロック共重合体で、分子量は約9,600である。

【0084】4) ハイパーマー2234（Hypermer 2234）界面活性剤は非イオン高分子界面活性剤である。

【0085】5) ハイパーマーLP6（Hypermer LP6）界面活性剤は高分子脂肪酸エステルであり、分子量は約4,300である。

【0086】6) ハイパーマーE-464（Hypermer E-464）界面活性剤は長鎖のアルキレン疎水物質と各種陰イオン／非イオン親水性物質との共重合体で、分子量は約2,300である。

【0087】7) ハイパーマーIL2296（Hypermer IL2296）界面活性剤は非イオン高分子界面活性剤である。

【0088】8) ハイパーマーA-109（Hypermer A-109）界面活性剤は脂肪酸あるいは長鎖のアルキレンとEOとのブロック共重合体である。

【0089】9) ハイパーマーA-409（Hypermer A-409）界面活性剤は脂肪酸あるいは長鎖のアルキレンとEOとのブロック共重合体である。

【0090】10) ペコシルPS-100（Pecosil PS-100）界面活性剤は、親水性単位1モル当り5～12モルのエチレンオキシドを有するジメチコンコポリオールフォスフェート重合体である。

【0091】11) ペコシルWDS-100（Pecosil WDS-100）界面活性剤は、親水性単位1モル当り5～12モルのプロピレンオキシドを有するジメチコンコポリオールフォスフェート重合体である。

【0092】インタポリマーは、対照用を除きすべて、

重合に際してアクリル酸-共アクリル酸エステルの固形分を17重量%で製造した。対照の場合、重合体立体安定剤は使用しないので、固形分濃度は11重量%でこれは界面活性剤を使用しない製造の上限である。

#### 【0093】

【表1】

実施例No.	単 体	重合体立体安定剤	分散時間 (分)	1%樹脂未中和 分散液粘度(cps)	1%樹脂中和 粘度(cps)	塩感度粘度(cps) 樹脂1%、 NaCl1%
1	AA/SMA	無	75	2,410	35,800	9,300
2	AA/SMA	ハイパーマー-LP6	5	710	37,200	9,450
3	AA/SMA	ハイパーマー-2234	5	970	33,400	9,600
4	AA/SMA	ハイパーマー-LP6	5	1,260	36,000	10,000
5	AA/SMA	ハイパーマー-IL2296	5	214	45,400	8,200
6	AA/SMA	ハイパーマー-8246	5	270	39,600	7,650
7	AA/SMA	ハイパーマー-E464	10	85	49,200	6,700
8	AA/SMA	ハイパーマー-A-109	15	732	54,000	7,000
9	AA/SMA	ハイパーマー-A-409	15	412	46,400	7,700
10	AA/SMA	ペコシル WDS-100	15	272	40,000	8,850
11	AA/SMA	ペコシル PS-100	15	22	65,500	6,050

AA＝アクリル酸

SMA＝メタクリル酸ステアリアル（AAと用いると共重合体を示す）

【0094】本発明により立体安定剤を使用し共単量体類から合成した共重合体は易分散性でありながら最終的増粘性は良好である。未中和分散液の分散時間は15分未満であり、対照樹脂（即ち立体安定剤を使用しない場

合)では75分である。一般的に、共重合体の未中和粘度は1,000センチポイズ未満である。中和樹脂の粘度は20,000センチポイズを越え、共重合体の塩感度は良好である。

#### 【0095】実施例12~25

立体安定剤及び／又は架橋剤の量を変えた条件下で共重合体を製造できることを説明するために、ハイパーマーB-239(Hypermer B-239)を立体安定剤として使用して代表的な共-共重合体反応に従い重合体を合成した。架橋剤の(アリルペンタエリスリトール)の量は、重合体の重量に基づき0.2~1.2重量%の範囲(即ち、phm(単量体100に対する部数))で変え、この場合立体安定剤の量は一定とした(実施例

12~17)。次に、立体安定剤の量を、単量体の重量に基づき0.25~5.0重量%(単量体100に対する部数、phm)の範囲で変え、この場合架橋剤の量は一定とした(実施例18~25)。全ての実施例において、ビニル系単量体である重合固形分、即ちアクリル酸と共-アクリル酸エステル単量体固形分、はビニル系単量体と重合溶媒の合計重量に基づき15重量%とした。重合体の特性結果は表2に示す。結果から、本発明による重合体は立体安定化界面活性剤あるいはその量と架橋剤の量を変えて製造すれば、増粘性能に関して許容し得るレベルが達成できる、ことが分かる。

#### 【0096】

【表2】

実施例No.	架橋剤(phm)	立体安定剤量(phm)	中和粘度(cps) 樹脂1%	1%塩感度 粘度(cps)
12	0.2	1.0	4,020	7,600
13	0.4	1.0	11,400	7,800
14	0.6	1.0	31,000	8,250
15	0.8	1.0	67,000	7,450
16	1.0	1.0	109,000	5,200
17	1.2	1.0	137,000	3,300
18	0.6	0.25	34,600	7,900
19	0.6	0.50	38,000	8,650
20	0.6	0.75	34,800	8,200
21	0.6	1.0	31,000	8,250
22	0.6	1.5	36,000	7,950
23	0.6	2.0	39,200	7,700
24	0.6	3.0	43,400	7,250
25	0.6	5.0	50,000	6,850

【0097】本明細書で定義した如く、ある種の結合あるいは共重合(interpolymerization)が生起していると言うことが、架橋剤量と立体安定化界面活性剤量とに関連性があることにより立証されている。表2のデータから、架橋の場合に生ずる程ではないが、立体安定剤量が増大すると中和粘度は増大する。従って、この結果より、立体安定化界面活性剤が共重合体の一部を構成するとする根拠が成り立つ。あるいは、本発明により立体安定剤の使用量を増大させれば、架橋剤量を増すことなく増粘効率を向上させられることが、図らずもデータから立証されている。

#### 【0098】実施例26~32

別の立体安定剤(ハイパーマー2234界面活性剤)を用いて前述の典型的なAA共重合体反応に従いビニル系単量体固形分12%で重合体を合成するためのテストでは、架橋剤あるいは立体安定剤の種々の濃度で同様の結果が得られた。表3に結果を示すが、樹脂濃度2.5%での未中和分散液粘度は非常に良好であり、中和粘度に関しては同様な結果が得られた。透明性に関しては立体安定剤の濃度が高い場合望ましいものではないが、その他の特性値からは透明性が重要でない用途での優位性が示されている。

【0099】

【表3】

実施例No.	立体安定剤量 (phm)	架橋剤 (phm)	樹脂濃度2.5%での未 中和分散液粘度 (cps)	樹脂濃度0.5%で の中和粘度 (cps)	透明度(透過 パーセント)
26	4.0	0.5	890	17,000	85
27	4.0	0.7	238	39,000	88
28	4.0	0.9	25	80,000	77
29	2.0	0.7	5,400	20,000	89
30	4.0	0.7	470	23,000	86
31	8.0	0.7	70	38,000	72
32	12.0	0.7	8	50,000	44

## 【0100】抽出実施例

カルボン酸重合体と立体安定化界面活性剤の共重合説を更に説明しかつ水素結合の樹脂粒子表面への影響を理解させるために、本発明により、4種類のポリアクリル酸共重合体を合成し、更に架橋剤を使用することなく補助溶剤ブレンド中で全固形分11.5%で米国特許第4,996,274号明細書記載の方法に従いコントロール用のポリアクリル酸重合体を合成した。試料はコントロール（即ち、立体安定化界面活性剤を使用せず）と、アクリル酸系単量体類の重量に基づき立体安定剤、ハイパマーB-239、B-246あるいはB-261、の5重量%を重合開始に先立ち単量体のプレミックスに添加して合成したもの及びコントロール試料を補助溶剤で再度スラリーとし5%の立体安定剤（ハイパマーB-261界面活性剤）をこのスラリーに添加（後添加）して、乾燥し“後添加”コントロール試料の4種類の試料とから成るものであった。各重合体の100グラムの試料をソックスレイ抽出器を用いて一週間溶媒抽出（塩化メチレン）に付した。次いで、抽出溶媒を回転蒸発器で蒸発させて、パーセント抽出率を計算した。（抽出前後の）立体安定剤の分子量データを重合で生成した樹脂のデータと共に得た。表IVでは、Mwは重量平均分子量を表わし、Mnは数平均分子量を表わす。結果を表4に示す。

【0101】

【表4】



組 成	重 合 体		抽出パーセント	Mw/Mn
	Mw	Mn		
コントロール	353,000	20,800		16.97
後添加 w/B-261	353,000	20,800	50.1	16.97
抽出されたB-261	5,550	2,210		2.51
純粋B-239	3,490	2,250		1.56
共重合体 w/5% B-239	319,000	21,400	58.4	14.91
抽出されたB-239	3,210	1,860		1.72
純粋B-246	7,470	3,810		1.96
共重合体 w/5%B-246	324,000	21,200	28.4	15.28
抽出されたB-246	5,180	1,990		2.60
純粋B-246	9,620	4,360		2.20
共重合体 w/5%B-261	334,000	33,600	26.4	9.94
抽出されたB-261	3,620	1,340		2.70

【0102】上記データから分かる通り、立体安定剤を使用しても重合体の重量平均分子量(Mw)への影響は殆ど無い。しかしながら、立体安定剤の分子量が大きくなると、立体安定剤抽出能は減少する。これは恐らく共重合体鎖が交錯するためと思われる。これは、後添加したポリアクリル酸の試料から約2倍のハイパマーB-261界面活性剤を、前処理の場合と同様に、抽出することが可能であると言う事実により確認できる。後添加されたハイパマーB-261界面活性剤必ずしもすべて抽出可能では無いと言う事実は、立体安定剤のポリエチレンオキサイドブロックと樹脂粒子表面のカルボン酸との水素結合への親和力が強いことで説明が付く。水素結合された錯体の結合強度はポリエチレンオキサイドブロックの相対的長さに関係する。即ち、水素結合部の数が多ければ多いほど、錯体の結合強度は強くなる。

【0103】立体安定剤の分子量に関するデータ(抽出前後の分子量)により、分子量が抽出能に依存することが立証されている。ハイパマーB-239界面活性剤の場合、分子量は純粋試料と抽出試料で非常に近接しており、抽出が均一であることを示している。ハイパマーB-246及びB-261界面活性剤の場合、抽出されたものの分子量は純粋のものより著しく低く、ハイパマーB-261界面活性剤が最低である。このことから、立体安定剤の低分子成分の抽出量には明確な偏りがあることが分かる。同様に、ハイパマーB-261の後添加の場合には、抽出可能な分子量は純粋なモノの分子量より著しく低い、重合された場合程では無い。これは、水

素結合による錯体形成及び共重合体鎖の交錯の度合に差があることを示しているように思われる。

#### 【0104】開始剤に関する実施例

本発明により他の開始剤を用いて共重合体を製造できることを説明するために、前述共重合体反応で使用したジ- (2-エチルヘキシル) -ペルオキシジカーボネートに代えて、アゾビス(2-メチルブチロニトリル)化合物であってデュボン社から市販されているバゾ67(Vazo67)を使用して、樹脂濃度1%で中和粘度80,000センチポイズ、透明度89%と言う望ましい増粘性を有する共重合体を製造した。

#### 【0105】溶媒実施例

##### 実施例A

別の溶媒での重合に本発明が適用できることを説明するために、前述の共重合体反応による溶媒としてシクロヘキサンを使用した。この反応でのビニル系単量体100に対して架橋剤の量は0.6及び0.8部(phm)、全固形分濃度は12%、ハイパマー2234界面活性剤の量は4.0phmであった。得られた共重合体は、それぞれ、樹脂濃度2.5%での分散液粘度が320と15センチポイズ、樹脂濃度0.5%での中和粘度が11,000及び37,000センチポイズ、及び透明度が88%及び48%であった。

##### 【0106】実施例B

536.3グラムのミネラルスピリット(引火点140℃)を2リットルの攪拌機付き反応器に装入した。ミネラルスピリット(50グラム)、アクリル酸(51.5

グラム)、トリメチロールプロパンジアリルエーテル(TMPDAE)(1.73グラム)、ハイパマー2234界面活性剤(9.2グラム)、ウィトコネート(Witconate)C-5685界面活性剤(ドデシルベンゼンスルホン酸とイソプロピルアミンの塩、ミネラルスピリット中濃度85%)(9.2グラム)の混合物を反応器に装入した。試薬が付着する容器を50グラムのミネラルスピリットで洗浄して、ミネラルスピリット溶液を反応器に装入した。混合物中に乾燥窒素を30分間スパージ分散させた。次いで、ミネラルスピリットに0.88%の2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートを溶解した溶液4.95グラムを反応混合物に添加した。混合物を72℃に加熱した。濁りの形成で重合の生起が分かった。重合体の形成開始1時間半後に、アクリル酸(373.6グラム)、TMPDAE(4.85グラム)、ハイパマー2234界面活性剤(12.4グラム)、ウィトコネート(Witconate)C-5685界面活性剤(12.4グラム)の混合物の計量添加を開始した。計量添加は一定の速度で3時間に亘って行なわれた。単量体混合物と同時に、ミネラルスピリットに0.88%の2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートを溶解した溶液を約0.11ml/分の割合で添加した。単量体の計量添加の後、前記ジカーボネートの計量添加を1/2時間の間継続した。ミネラルスピリット5mlに0.425グラムの2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネートを溶解した溶液を一度で反応混合物に添加した。EHPの希釈剤として添加したミネラルスピリットの総量は約30グラムであった。混合物は72℃で1時間保持し、放冷した。流体スラリーは容易に排出した。攪拌機及び反応器上壁に堆積した固形分はほんの少量であった。得られた重合体の0.5%溶液での中和粘度は45,200センチボイズであった。

#### 【0107】実施例C

ミネラルスピリットの種類を代えた以外は実施例Aと同様に実施した、使用したミネラルスピリットは引火点が175°Fであった。得られた重合体の0.5%粘度での中和粘度は43,500センチボイズであり、これにより種類の異なる溶剤を用いても同じ結果が得られることが分かる。

#### 【0108】実施例D

攪拌機(タービン翼)と、上部に窒素導入口を有する流冷却器と、単量体予備混合のために中間が蓋じめされた導入口を備えた2リットルのジャケット付き反応器に、引火点140°のミネラルスピリット(666.3グラム)、アクリル酸(59.4グラム)、TMPDAE(トリメチロールプロパンジアリルエーテル、1.99グラム)、ハイパマーB-239界面活性剤(5.3グラム)、ウィトコネートC-5685(Witconate C-5658)界面活性剤(10.62グラム)、及びバゾ67(Vazo67)開始剤を装入し

た。反応混合物中に乾燥窒素を15分間室温でスパージ分散し、次いで72℃まで加熱しさらに15分間スパージ分散した。72℃に加熱した後約10分で固形物が現われた。計30分間スパージ分散した後、スパージ管を取り除き、反応混合物を反応期間中窒素シール下に保持した。攪拌を開始した。固形分の初析約30分後に、アクリル酸(431.1グラム)、TMPDAE(5.6グラム)、ハイパマーB-239界面活性剤(7.15グラム)、ウィトコネート(Witconate)C-5685界面活性剤(14.31グラム)の単量体予備混合物の計量添加を開始した。単量体予備混合物の計量添加に約4.6時間かかった。単量体の最後の35mlは迅速に反応器に装入し、反応温度を90℃に上昇させた。90℃で1時間後に、反応混合物を放冷した。

【0109】この生成物の効率を、水酸化ナトリウムで中和した水性粘液を作製して試験した。重合体濃度0.2%でのブルックフィールド粘度は3,200センチボイズであり、同0.5%では、ブルックフィールド粘度は45,000センチボイズであり、かつ同1.0%でのブルックフィールド粘度は76,000センチボイズであった。比較のため、同一架橋剤濃度(アクリル酸に基づき1.5%)で米国特許第4,420,596号明細書記載の方法で得た重合体のブルックフィールド粘度は重合体濃度0.2%、0.5%及び1.0%でそれぞれ2,200、17,800及び29,400センチボイズであった。このように、本発明の重合体は米国特許第4,420,596号に記載の方法で合成された同様の重合体より格段に効率が良い。

【0110】1.5%のTMPDAE(アクリル酸に基づく)を用いて米国特許第4,692,502号明細書に記載の方法で同様の重合を行なった、生成物の粘液粘度は濃度1%で約25,000センチボイズ、濃度0.5%で12,000センチボイズであった。本発明の重合体は米国特許第4,692,502号の重合体より格段に効率が良かった。実際、米国特許第4,692,502号明細書記載の重合体において架橋剤濃度を2.0%に上げて、重合体濃度0.5%及び1.0%の粘液の粘度はそれぞれ28,500及び50,000センチボイズに上がっただけであった。

#### 【0111】比較例

立体安定化界面活性剤を使用する本発明が、本願の従来技術の欄に記載した先行特許に使用されているような通常の界面活性剤を用いて得られる生成物とどの様に比較し得るかを理解するため、前述アクリル酸共重合体反応、架橋剤使用量1phm(ビニル系単量体に基づき)、及び立体安定剤使用量5phmを用いて多数のテストを行なった。これらのテストではビニル系単量体の固形分(TS)17%で行なったが、殆どの場合、反応させるために溶媒の添加が必要であった。従って、全固形分(TS)は、界面活性剤が許容する最大値(max.)

として記載する。結果は表5に記載する。

【0112】

【表5】

実施例No.	界面活性剤	全ビニル系単量体固形分濃度(最大値)	未中和分散液粘度(cps)		樹脂濃度1%での中和粘度(cps)	NaCl 1%中の樹脂濃度1%での塩感度(cps)
			樹脂濃度1.0%	樹脂濃度2.5%		
41	無	11.0	1,550	10,800	69,000	6,050
42	プルロニック25R4	15.0	845	4,900	26,700	4,080
43	プルロニックP65	15.0	17.5	1,650	124,000	2,770
44	ブリジ35	15.9	100	3,450	79,000	4,030
45	スパン20	12.75	30	3,450	133,000	4,080
46	スパン60	12.75	23.5	2,750	124,000	4,080
47	プルロニックL62-LF	13.8	900	6,600	38,200	4,660
48	デトロニック150R1	16.45	865	6,250	57,000	5,200
49	ハイバマー-B-246	17.0	7	22	150,000	3,300
50	ポリエチレングリコール(PEG)600ジステアレート	13.8	47	5,300	129,000	5,550

【0113】多数のこれらの界面活性剤には分子にポリエチレングリコール(PEG)(あるいはポリオキシエチレン)基が含まれている、例えばPEGエーテル類(ブリジ(Brij)商標の界面活性剤及びトリトン(Triton)商標の界面活性剤)、PEGジエステル類、PEGポリソルビン酸エステル類(トウィーン(Tween)の界面活性剤)、ソルビタンの脂肪酸の部分エステル類(スパン(Span)の界面活性剤)、及びエチレンオキサイドブロック共重合体(プルロニック(Pluronic)商標の界面活性剤)がある。上記結果から、本発明の共重合体は従来の界面活性剤に比較して初期分散液粘度は一般的に低く、分散がより容易であることを示している。しかも、高分子増粘剤で望まれる高粘度粘度を有する。

【0114】追加比較例

最後に、他の市販の界面活性剤を用いてテストを行い本発明による立体安定化界面活性剤と比較した。界面活性剤の量はすべて5phmとし、架橋剤の量は0.8phmであり、目標全ビニル系単量体固形分(TS)は17%とし、共重合体は前述AA共重合体反応に従い製造した。反応を進行させるのには溶媒がしばしば必要であったので、固形分(TS)は全固形分の最大(Max.)パーセントとして記載する。結果は表VIに記載し、この結果から本発明の共重合体は、0.5%の樹脂濃度では中和分散液粘度が20,000センチポイズあるいはそれ以上であり、2.5%の樹脂濃度では未中和分散液粘度は6,000センチポイズ未満であり、透明性は60透過パーセントであり、全固形分濃度17%の目標を得た。

【0115】

【表6】

実施例No.	界 面 活 性 剤	樹脂濃度2.5% での未中和分散 液粘度(cps)	樹脂濃度0.5 %での中和粘 度(cps)	透明度 (透過パー セント)	全固形分 の最大パー セント
51	ハイパマー B-239	112	30,000	90	12.75
52	ハイパマー B-246	18	58,000	88	17.0
53	ハイパマー B-261	8	66,000	84	17.0
54	ブリジ 30(PEGエーテル類Laureth-4)	8,750	44,000	94	12.75
55	ブリジ 15(Laureth-23)	10	300	30	13.42
56	ブリジ 52(Laureth-2)	2,925	44,000	85	12.75
57	ブリジ 56(Laureth-10)	11,400	28,000	95	12.75
58	ブリジ 58(Ceteth-20)	9,800	24,000	96	13.42
59	PEG-4ジラウレート(PEGジエステル類)	11,000	52,000	40	12.75
60	PEG-4ジオレレート(PEGジエステル類)	7,250	30,000	49	12.14
61	PEG-9ジオレレート(PEGジエステル類)	5,750	24,000	84	12.14
62	PEG-13ジオレレート(PEGジエステル類)	3,250	43,000	83	12.75
63	PEG-25ひまし油(非イオンアルコキシレート類)	12	7,000	7	15.94
64	PEG-30ひまし油(非イオンアルコキシレート類)	45	27,000	50	15.94
65	PEG-40ひまし油(非イオンアルコキシレート類)	38	20,000	44	15.94
66	ツイーン21(ポリソルビン酸エステル類) ラウレート(E0=4)	10,700	18,000	95	13.42

【0116】

【表7】

実施例No.	界面活性剤	樹脂濃度2.5% での未中和分散 液粘度(cps)	樹脂濃度0.5% での中和粘 度(cps)	透明度	全固形分 の最大バ ーセント
67	ツイーン20 (ポリソルビン酸エステル類) ラウ レート (EO=20)	7,000	17,000	95	12.75
68	ツイーン61 (ポリソルビン酸エステル類) ステ アレート (EO=4)	12	32,000	24	13.42
69	ツイーン60 (ポリソルビン酸エステル類) ステ アレート (EO=20)	9,400	10,000	96	13.42
70	ブルニック25R4 (Meroxapols-254 EO/POのブ ロック共重合体)	4,950	10,000	89	15.00
71	ブルニック25R8 (Meroxapols-258 EO/POのブ ロック共重合体)	4,350	7,000	94	15.00
72	ブルニック31R1 (Meroxapols-311 EO/POのブ ロック共重合体)	2,850	38,000	89	17.00
73	マイコンF5 Nonoxynol-5 (エトキシ化アルキ ルフェノール類)	6,400	42,000	93	14.17
74	Nonoxynol-12 NF-12 (エトキシ化アルキル フェノール類)	6,550	37,000	59	14.17
75	トリトン X15 (Nonoxynol-1)	8,850	19,000	2	12.14
76	トリトン X35 (Nonoxynol-3)	7,150	64,000	54	12.14
77	トリトン X35 (Nonoxynol-5)	9,600	28,000	94	12.75
78	イデパール DM-430 (ジアルキルフェノキシ エチレンオキシエタノール)	500	43,000	87	12.75
79	イデパール DM-730 (ジアルキルフェノキシ エチレンオキシエタノール)	4,400	8,000	94	17.0

【0117】

【表8】

実施例No.	界 面 活 性 剤	樹脂濃度2.5% での未中和分散 液粘度(cps)	樹脂濃度0.5 %での中和粘 度(cps)	透明度	全固形分 の最大バ
80	ステパック PN-209(フォスフェートエステル)	6,200	16,000	97	12.75
81	ペコシル PS100 (ジメチコンポリオールホ スフェート)	15	32,000	45	17.0
82	ペコシル WDS-100 (ジメチコンポリオール ホスフェート)	60	62,000	72	17.0
83	ダウファックス 380 (デシル (スルホフェノキ シ) ベンゼンスルホン酸)	1,500	8,000	94	12.14
84	ステオルCS-460 (アルコールエトキシサルフェ ート)	1,200	42,000	92	13.42
85	ルブリゾル 2632(ポリオレフィンアミドアルケ ンアミン)	1,225	50,000	45	13.42
86	ルブリゾル 2633(ポリオレフィンアミドアルケ ンアミン)	560	40,000	38	13.42
87	テトロニック 150R1 (アルキル化ジアミン)	7,950	23,000	94	15.00

## 【0118】

【発明の効果】樹脂の重合に際して立体安定化界面活性剤を利用することにより、本発明の共重合体は分散性がよくかつ／あるいは効率が向上する。水に添加されると、これらの樹脂は数分で分散し、未中和分散液粘度は低くかつ最終適用性には何等悪影響が無い。

【0119】本発明の前述実施態様は説明のために提示したものである。これらの記載及び実施態様は全てを網

羅しようとするつもりも、あるいは発明を開示されたその通りの形で限定しようとするつもりもなく、上記開示に照らせば明かに多くの改良及び変更がかかるのである。本発明の原理及び実際の適用を説明するのに最上のものとして前記実施態様を選択記載し、それにより当業他者が具体的な用途に適する種々の態様及び種々の改良をもって本発明を最上の形で利用できるようになしたものである。

フロントページの続き

(72)発明者 ウィリアム フランク マスラー, ザー  
ード  
アメリカ合衆国, オハイオ 44233, ヒン  
クリー, マッティングリー ロード 1026

(72)発明者 ウィリアム ハワード ウィンゴー  
アメリカ合衆国, オハイオ 44133, ノー  
ス ロイヤルトン, ウォルナット ヒル  
ドライブ 12601, アpartment 102